

В. В. Карпов, Д. В. Кудряшов, И. Б. Половов, О. И. Ребрин

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЛАВОВ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Невысокие температуры плавления и низкая стоимость исходных веществ бинарных смесей $KCl-AlCl_3$ обуславливают привлекательность их использования в качестве теплоносителя второго контура жидкосолевых ядерно-энергетических установок. Однако внедрение новых ядерных технологий сдерживает отсутствие информации о физико-химических свойствах хлоридов d-элементов в хлоралюминатных расплавах. В настоящей работе были изучены электрохимические свойства $MoCl_3$, $NiCl_2$ и $FeCl_3$ в расплаве $KCl-AlCl_3$ при температуре 350 °С. Показано, что метод циклической вольтамперометрии может быть использован для оценки содержания продуктов коррозии конструкционных сталей и сплавов в расплаве.

Ключевые слова: *хлоралюминатный расплав, хлорид никеля; хлорид молибдена, хлорид железа; конструкционные материалы, циклическая вольтамперометрия.*

Chloroaluminate melts are prospective media for the second loop of molten salt nuclear fast reactor. However the application of chloroaluminates in such technologies is limited by the problem of absences of information on the physico-chemical properties of typical fission products in such media. In the present study the electrochemical properties of $MoCl_3$, $NiCl_2$ and $FeCl_3$ in melts $KCl-AlCl_3$ at 350 °C were studied. It was also shown that cyclic voltammogrammetry can be used for estimation of corrosion products content of structural steels and alloys in the melt.

Keywords: *chloroaluminate melt, nickel chloride, molybdenum chloride, iron chloride, construction materials, cyclic voltammetry.*

В процессе эксплуатации жидкосолевого реактора конструкционные материалы будут подвергаться эрозии, фронтальной и межкристаллитной коррозии, в результате чего продукты растворения сталей и сплавов накапливаются в электролите. Увеличение содержания в жидкой фазе солей переходных металлов в свою очередь интенсифицирует процесс коррозии, что указывает на необходимость осуществления контроля за их концентрацией в рабочем электролите. Контроль изменения содержания примесных компонентов позволит оценить качество электролита, эффективность мер по его очистке и интенсивность процесса коррозии конструкционных материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование электрохимического поведения переходных металлов (никеля, молибдена и железа) в расплавах на основе $KCl-AlCl_3$, являющихся основными компонентами большинства конструкционных сталей и сплавов.

Несмотря на большое количество работ по изучению электрохимических свойств металлов в хлоридных расплавах, имеющиеся в литературе сведения о поведении хлористых соединений переходных элементов в хлоралюминатных расплавах весьма ограничены.

Несомненный интерес представляют возможности, открывшиеся в последние годы и связанные с применением современных способов электрохимического анализа, в частности квадратно-волновой вольтамперометрии, циклической вольтамперометрии (ЦВА), хронопотенциометрии и т. д. с целью определения состава и концентрации компонентов в плаве. Так электрохимическое поведение никеля было рассмотрено де Фремонтом с соавторами [1], которые определили значение потенциала полуволны для Ni^{2+} на уровне $E_{1/2} = +0,83$ В относительно алюминиевого электрода сравнения (АлЭС) в расплавленной соли $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ с соотношением основных компонентов 60:26:14 мол. % при температуре 140°C . Также поведение никеля в хлоралюминатном расплаве NaAlCl_4 (рис. 1) изучали Жильберт и Остерянг [2]. Катодная волна, проявляющаяся около 1,2 В (кривая А) относительно алюминиевого электрода сравнения, соответствует восстановлению Ni^{2+} до металлического Ni, причем высота полученного пика пропорциональна концентрации Ni^{2+} в расплаве.

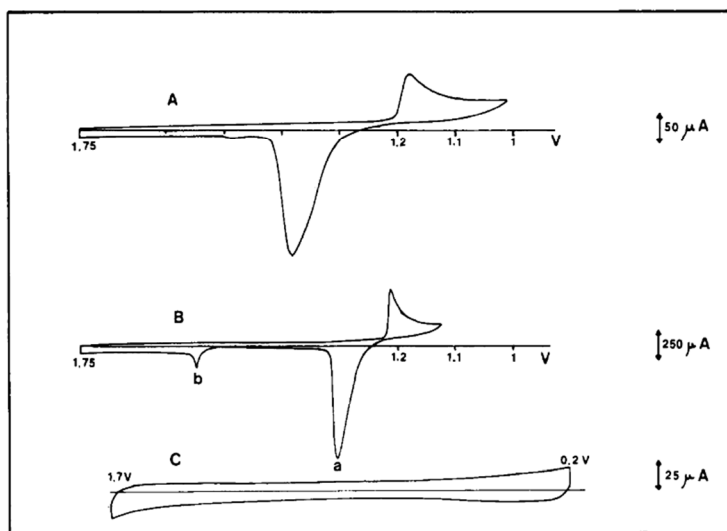


Рис. 1. ЦВА расплава ($p\text{Cl}^- = 5,8$), содержащего Ni^{2+} при температуре 175°C . Скорость развертки 100 мВ/сек. Концентрация Ni^{2+} , моль/кг: А — $1,215 \cdot 10^{-3}$, В — $7,3 \cdot 10^{-3}$, С — 0.

Электрохимическое поведение систем Fe/Fe^{2+} и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в эквимольном расплаве $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ было исследовано, при помощи методов потенциометрии, хроноамперометрии, а также с помощью ЦВА [3]. При снятии циклических вольтамперограмм волна пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ появлялась при потенциале $E = 1,4$ В и была признана

обратимой во времени, а волна Fe^{2+}/Fe при потенциале $E = 0,62 \text{ В}$ соответствовала типичному осаждению металла на электроде.

Из-за отсутствия данных по поведению молибдена в неорганических средах нами были сопоставлены данные по исследованию его электрохимических свойств в органических расплавах $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ и $\text{AlCl}_3\text{-MEIC}$ [4]. В ходе изучения данных систем авторы приходят к выводу, что при добавлении в расплав нестабильного пентахлорида молибдена MoCl_5 устанавливается окислительно-восстановительный процесс, соответствующий паре $[\text{MoCl}_6]^{2-}/[\text{MoCl}_6]^{3-}$ (рис. 2). Анализ циклических вольтамперограмм указывает на наличие единственного ОВ-процесса при потенциале $0,138 \pm 0,003 \text{ В}$ относительно АлЭС, что подтверждает возможность определения молибдена методом ЦВА в хлоралюминатном электролите.

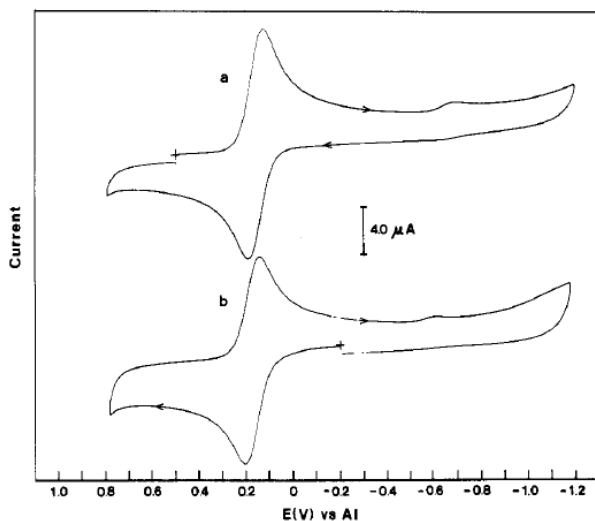


Рис. 2. ЦВА расплава $\text{AlCl}_3\text{-MEIC}$ (44,4/55,6 мол. %) при температуре 40°C .
Скорость развертки 50 мВ/сек. Концентрация MoCl_5 : а — 10^{-3} М , б — $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

Методика выполнения экспериментов

Все измерения проводили в кварцевой электрохимической ячейке (рис. 3) относительно АлЭС с использованием вольфрамового рабочего электрода в атмосфере высокочистого аргона.

В работе использовали электролиты на основе хлоралюмината калия, приготовленные смешением высокочистых хлоридов калия (марка «ХЧ», Химреактивснаб), алюминия (марка 99 %, безводный, Acros) и хлорида переходного металла в инертном боксе MBraun Unilab под атмосферой сухого и очищенного аргона. Мольное соотношение хлорида алюминия к хлориду калия варьировали в диапазоне от 0,9 до 1,35. Исходная концентрация добавленных хлоридов переходных металлов в хлоралюминат калия в пересчете на металл варьировалась в интервале от 0,09 до 1 мас. %.

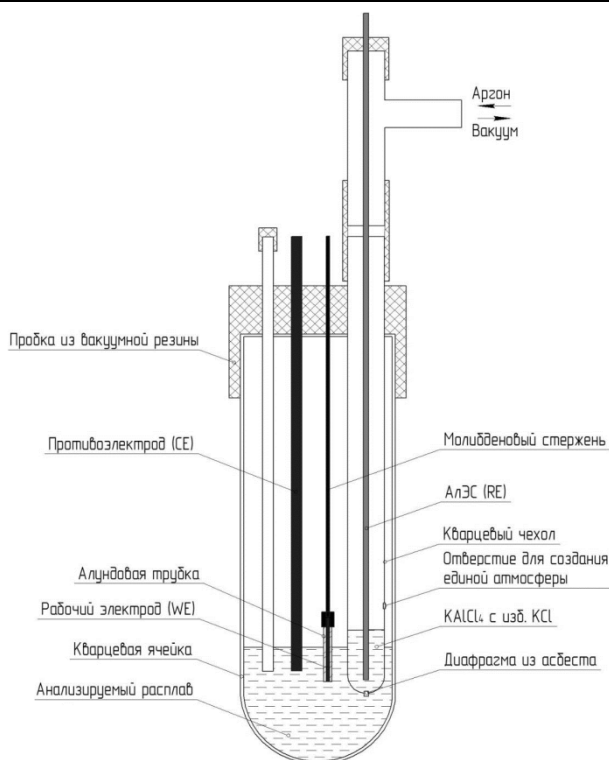


Рис. 3. Эскиз электрохимической ячейки для
вольтамперометрического исследования хлоралюминатных расплавов

Хлорид железа получали прямым хлорированием технически чистого железа (Alfa Aesar, 99,95 %) газообразным хлором. Безводный хлорид никеля готовили путем сушки его шестиводного кристаллогидрата (марка «ХЧ») под вакуумом при температуре 250...300 °С в течение 6 часов. Для предотвращения попадания влаги в гигроскопичные хлориды железа и никеля их обезвоженные образцы после получения хранили в перчаточном инертном боксе MBraun Unilab.

Для получения молибденсодержащих хлоралюминатных расплавов в электролит $KCl-AlCl_3$ вводили ионы молибдена (взятого в виде хлормолибдата калия K_2MoCl_6 , марка «ХЧ»).

Все электрохимические исследования проводятся с помощью потенциостата / гальваностата Autolab PGStat 302N, сопряженного с персональным компьютером. Управление потенциостатом, съемку и обработку экспериментальных данных проводили с использованием программы GPES 4.9. Обработку вольтамперных зависимостей проводили в программе Microsoft Office Excel.

По окончании каждого эксперимента осуществляли пробоотбор расплава с последующим определением в полученных пробах содержания алюминия, калия и переходных металлов методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 2100 DV (Perkin Elmer).

Результаты и их обсуждение

В ходе работы установлено, что в кислых расплавах ($\text{KCl}:\text{AlCl}_3 \leq 1$) содержащих хлорид никеля на анодной части циклических вольтамперограмм проявляются пики восстановления ионов AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- и Ni^{2+} при потенциалах 0; 1,3 и 1,9 В соответственно (рис. 4). На катодных ветвях вольтамперограмм зафиксированы четкие перегибы, относящиеся к соответствующим реакциям электроокисления.

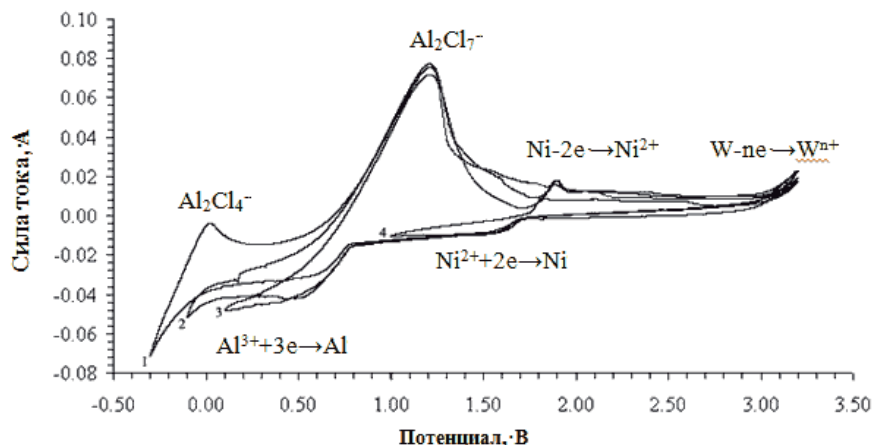


Рис. 4. ЦВА расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{NiCl}_2$. Скорость развертки 200 мВ/сек.

Соотношение $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 0,80 \pm 0,03$. Содержание никеля 0,33 мас. %:

1–4 — кривые, снятые в интервалах: $-0,3...3,2$; $-0,1...3,2$; $0,1...3,2$; $1,0...3,2$ В, соответственно

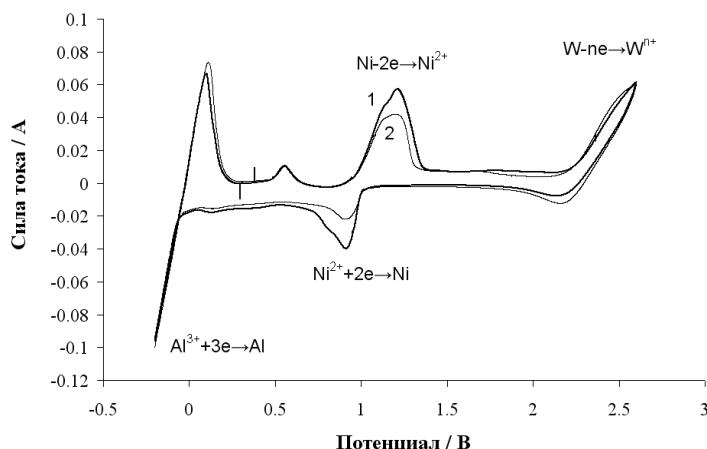


Рис. 5. ЦВА расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{NiCl}_2$. Скорость развертки 200 мВ/сек. Соотношение $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 1,12 \pm 0,03$. Содержание никеля, мас. %: 1 — 0,40, 2 — 0,21

Увеличение количества хлорида калия свыше стехиометрического приводит к резкому снижению потенциалов восстановления ионов никеля, находящихся в расплаве, а также окислению образующегося на катоде металла (рис. 5). Вероятно, что при избытке хлорид-ионов никель переходит в устойчивый комплекс NiCl_4^{2-} .

Однако стоит отметить, что при повышении содержания хлорида никеля в электролите высота пика увеличивалась. При этом анодный пик, соответствующий растворению вольфрама, сдвигается в область отрицательных потенциалов на 600 мВ. Максимум на циклических вольтамперограммах, соответствующий ионной форме Al_2Cl_7^- , практически исчезает по причине протекания реакции: $\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + \text{Cl}^- \leftrightarrow 2\text{AlCl}_4^-$.

В виду того, что растворимость большинства хлоридов d-элементов в богатых по хлориду калия электролитах заметно выше [5], чем в расплавах с молярным отношением $\text{K}:\text{Al} < 1$, то для дальнейших исследований были выбраны композиции с избытком по KCl .

При изучении системы $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{FeCl}_n$ были получены типичные вольтамперограммы (рис. 6), на которых можно выделить четкие волны перезаряда $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при 1,5...1,6 В и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при 1,7...1,8 В, разряда ионов железа (II) при 0,4...0,6 В, а также анодного растворения осажденного металла при 0,75...0,95 В. При этом интенсивность пиков на циклических вольтамперограммах, как и в случае с хлоридом никеля, напрямую зависит от концентрации железа в хлоралюминатном электролите.

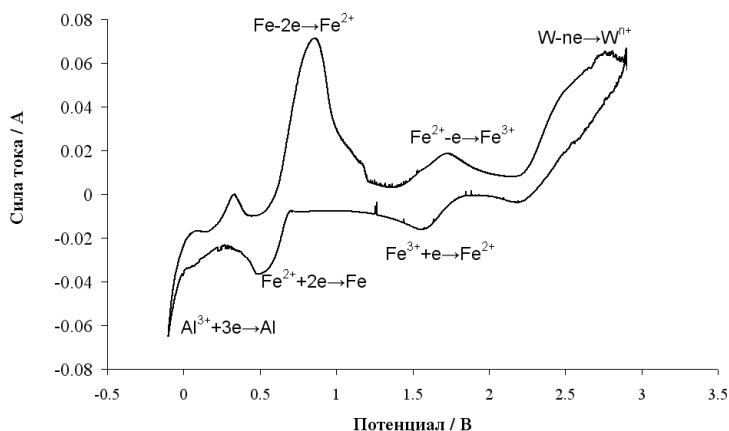


Рис. 6. ЦВА расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{FeCl}_n$. Скорость развертки 200 мВ/сек.

Соотношение $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 1,05$. Содержание железа 1,12 мас. %

На циклических вольтамперограммах в электролите $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{MoCl}_3$ (рис. 7) выявлены волны осаждения и растворения молибдена в интервалах около 1,4...1,5 В и 1,8...1,9 В соответственно, а также пики, соответствующие перезаряду ионов молибдена $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{3+}$ и $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+}$ в области 2,3...2,6 В относительно АлЭС.

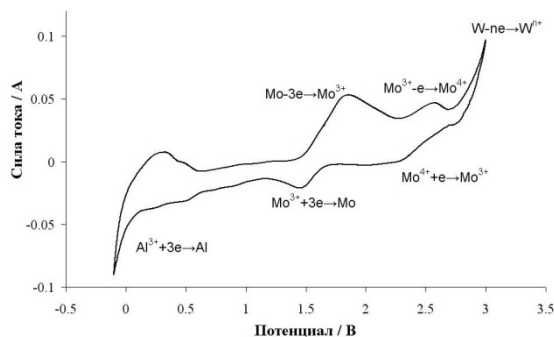


Рис. 7. ЦВА расплава $\text{KCl-AlCl}_3\text{-MoCl}_3$. Скорость развертки 200 мВ/сек.
Соотношение $\text{KCl/AlCl}_3 = 1,09$. Содержание молибдена 0,35 мас. %

Выводы

В настоящей работе изучены зависимости электрохимических свойств хлоралюминатных расплавов (вольтамперометрические измерения) от содержания примесей и продуктов коррозии конструкционных материалов (солей железа, никеля и молибдена при концентрациях до 1 мас. %) при температуре $(350 \pm 5)^\circ\text{C}$.

На примере систем $\text{KCl-AlCl}_3\text{-NiCl}_2$ показано, что характер электрохимического поведения электролитов изменяется при переходе от основного расплава к кислому, что приводит к смещению потенциалов на 600 мВ.

Определены характеристические потенциалы выделения железа, никеля и молибдена из хлоралюминатных расплавов, а также перерзаряда $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+}$. Показано, что зная характеристические потенциалы выделения и перерзаряда d-элементов и получив их градуировочные зависимости для максимумов на вольтамперных кривых, можно судить о присутствии ионов переходных металлов (никель, железо, молибден) в хлоралюминатном расплаве, а также выработать методику экспресс-анализа состава электролита для оценки их количества.

Литература

1. De Fremont R.M., Rosset R., Leroy M. Polarographie dans leutectique chlorure d'aluminium chlorure de sodium chlorure de potassium fondu // Bulletin de la Société Chimique de France. 1964. № 4. P. 706.
2. Gilbert B., Osteryoung R.A. Electrochemistry of Ni(II) and the Behavior of Oxide Ions in Chloroaluminate Melts // Journal of the American Chemical Society. 1978. Vol. 100(9). P. 2725–2730.
3. Boxall L. G., Jones H.L., Osteryoung R.A. Electrochemical Studies on Ag, Fe and Cu Species in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ Melts // Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology. 1974. Vol. 121(2). P. 212–219.
4. Charles L. L. Hussey. Molybdenum Chloro Complexes in Room-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids: Stabilization of $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ and $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ // Inorganic Chemistry. 1983. Vol. 22(15). 2099–2100.
5. Karpov V. V., Volkovich V. A., Polovov I. B., Rebrin O. I. Solubility of Transition Metal Halides in Chloroaluminate Melts // ECS Transactions. 2014. Vol. 64(4). P. 211–216.